

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-149566

(43)Date of publication of application : 08.06.1990

(51)Int.Cl.

C07D239/34

A01N 43/54

C07D239/38

C07D239/42

(21)Application number : 01-180915

(22)Date of filing : 12.07.1989

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(72)Inventor : KAWAMURA SHINICHI

SATO JUNICHI

SANEMITSU MINORU

HAMADA TATSUHIRO

MITO NOBUAKI

YOSHIDA AKIRA

(30)Priority

Priority number : 63200792 Priority date : 10.08.1988 Priority country : JP

(54) 4-SUBSTITUTED-2,6-DIPHENYLPYRIMIDINE DERIVATIVE, PRODUCTION THEREOF AND HERBICIDE CONTAINING THE SAME AS ACTIVE INGREDIENT

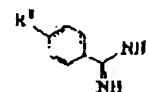
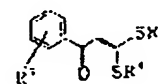
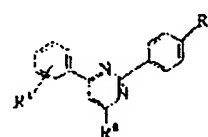
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A 4-substituted-2,6-diphenylpyrimidine derivative expressed by formula I (R¹ is lower alkyl, halogen or low haloalkyl at the o- or m-position; R² is H, halogen or lower haloalkyl; R³ is lower alkoxy, lower alkylthio or lower alkylamino).

EXAMPLE: 2-(4-Trifluoromethylphenyl)-4-methylthio-6-(2-chlorophenyl)pyrimidine.

USE: Useful as a herbicide having herbicidal effects on broad-leaved weeds, such as chickweed or cleavers, in farmland and gramineous weeds, such as barnyard millet, without phytotoxicity to main crops, such as wheat and barley.

PREPARATION: A ketene dithioacetal derivative expressed by formula II (R⁴ is lower alkyl) is reacted with a benzamidine derivative expressed by formula III at 20-150°C temperature to afford the compound expressed by formula I.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted]

Searching PAJ

registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報(A) 平2-149566

⑤ Int. Cl.⁵C 07 D 239/34
A 01 N 43/54
C 07 D 239/38

識別記号

B

庁内整理番号

6529-4C
8930-4H
6529-4C※

⑬ 公開 平成2年(1990)6月8日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全7頁)

⑭ 発明の名称 4-置換-2, 6-ジフェニルピリミジン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤

⑯ 特 願 平1-180915

⑰ 出 願 平1(1989)7月12日

優先権主張 ⑱ 昭63(1988)8月10日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 昭63-200792

㉑ 発 明 者 河 村 伸 一 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

㉒ 発 明 者 佐 藤 純 一 兵庫県宝塚市高司4丁目2番1号 住友化学工業株式会社内

㉓ 出 願 人 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

㉔ 代 理 人 弁理士 諸石 光 瀬 外1名

最終頁に続く

明 細 書

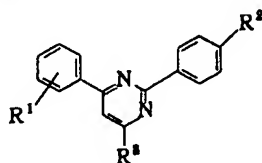
(2) 一般式

1. 発明の名称

4-置換-2, 6-ジフェニルピリミジン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤

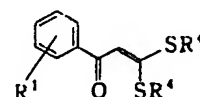
2. 特許請求の範囲

(1) 一般式



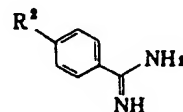
(式中、 R^1 は o-位または m-位の低級アルキル基、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、 R^3 は低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基または、低級アルキルアミノ基を表わす。)

で示される 4-置換-2, 6-ジフェニルピリミジン誘導体。



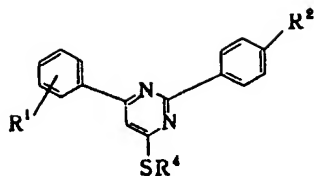
(式中、 R^1 は o-位または m-位の低級アルキル基、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、 R^4 は低級アルキル基を表わす。)

で示される ケテンジチオアセタール誘導体と一般式



(式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わす。)

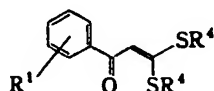
で示される ベンズアミジン誘導体とを反応させることを特徴とする一般式



〔式中、 R^1 、 R^2 および R^4 は前記と同じ意味を表わす。〕

で示される 4-置換-2,6-ジフェニルピリミジン誘導体の製造法。

(8) 一般式



〔式中、 R^1 は o-位または m-位の低級アルキル基、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、 R^4 は低級アルキル基を表わす。〕

で示される ケテンジチオアセタール誘導体と一般式

リミジン誘導体の製造法。

- (4) 請求項 1 記載の 4-置換-2,6-ジフェニルピリミジン誘導体を有効成分として含有することを特徴とする除草剤。

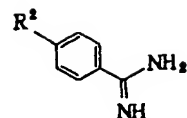
8. 発明の詳細な説明

本発明は、新規な 4-置換-2,6-ジフェニルピリミジン誘導体、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤に関するものである。

従来、ある種の 2-フェニルピリミジン誘導体が植物生長調節剤として使用できることは知られている（欧州特許第 1 8 6 9 7 6 号）。

しかしながら、上記の化合物の除草活性については全く述べられていない。しかも本発明の 4-置換-2,6-ジフェニルピリミジン誘導体についてはその化学構造および生理活性とも何ら述べられていない。

本発明者らは優れた除草剤を開発すべく種々検討した結果、下記一般式で示される化合物が優れた除草活性を有し、かつ、作物と雑草間に優れた選択性を示す化合物であることを見出し



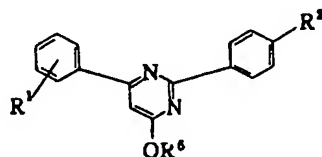
〔式中、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わす。〕

で示されるベンズアミジン誘導体とを一般式



〔式中、 R^5 は低級アルキル基を表わし、 M はアルカリ金属を表わす。〕

で示される金属アルコキシドの存在下に反応させることを特徴とする一般式

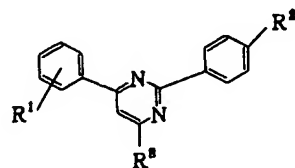


〔式中、 R^1 、 R^2 および R^5 は前記と同じ意味を表わす。〕

で示される 4-置換-2,6-ジフェニルピ

本発明に至った。

即ち、本発明は一般式 (I)



(I)

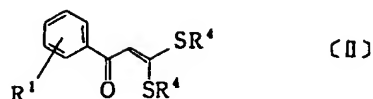
〔式中、 R^1 は o-位または m-位の低級アルキル基、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、 R^2 は水素原子、ハロゲン原子または低級ハロアルキル基を表わし、 R^3 は低級アルコキシ基、低級アルキルチオ基または低級アルキルアミノ基を表わす。〕

で示される 4-置換-2,6-ジフェニルピリミジン誘導体（以下、本発明化合物と記す。）、その製造法およびそれを有効成分とする除草剤を提供するものである。

次に、本発明化合物の製造法について説明する。

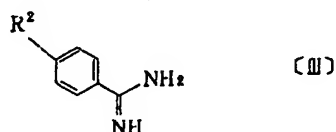
本発明化合物のうち、 R^1 が低級アルキルチオ

基で表わされるものは、一般式〔II〕



〔式中、R¹は前記と同じ意味を表わし、R⁴は低級アルキル基を表わす。〕

で示されるケテンジチオアセタール誘導体と一般式〔III〕



〔式中、R²は前記と同じ意味を表わす。〕

で示されるベンズアミジン誘導体とを反応させることによって製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行なわれ、反応温度の範囲は20～150℃、反応時間の範囲は2～20時間が標準的であり、反応に供される試剤の量は、一般式〔II〕で示されるケテンジチオア

セタール等の通常の後処理を行なうことにより目的の本発明化合物が得られる。また、必要により、クロマトグラフィー、再結晶等の操作を行なうこともできる。

本発明化合物のうち、R⁵が低級アルコキシ基で表わされるものは、一般式〔IV〕で示されるケテンジチオアセタール誘導体と一般式〔III〕で示されるベンズアミジン誘導体とを一般式〔IV〕



〔式中、R⁵は低級アルキル基を表わし、Mはアルカリ金属を表わす。〕

で示される金属アルコキシドの存在下に反応させることによって製造することができる。

該反応は通常溶媒中で行なわれ、反応温度の範囲は20～150℃、反応時間の範囲は2～20時間が標準的であり、反応に供される試剤の量は、一般式〔II〕で示されるケテンジチオアセタール誘導体1当量に対して、一般式〔III〕で示されるベンズアミジン誘導体は通常1～8当

量である。

用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、イソプロパノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン等の第三級アミン類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物などあるいは、それらの混合物があげられる。

反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出および

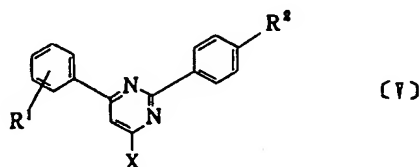
量、一般式〔IV〕で示される金属アルコキシドは通常0.1～8当量である。

用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素類、ジエチルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフラン、ジエチレングリコールジメチルエーテル等のエーテル類、イソプロパノール、t-ブタノール、シクロヘキサノール等のアルコール類、ニトロエタン、ニトロベンゼン等のニトロ化合物、アセトニトリル、イソブチロニトリル等のニトリル類、ピリジン、トリエチルアミン、N,N-ジエチルアニリン、トリブチルアミン、N-メチルモルホリン等の第三級アミン類、N,N-ジメチルホルムアミド等の酸アミド類、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の硫黄化合物などあるいは、それらの混合物があげられる。

反応終了後の反応液は、有機溶媒抽出および濃縮等の通常の後処理を行なうことにより目的

の本発明化合物が得られる。また、必要により、クロマトグラフィー、再結晶等の操作を行なうこともできる。

本発明化合物のうち、 R^8 が低級アルキルアミノ基で表わされるものは、一般式 (V)



〔式中、 R^1 および R^8 は前記と同じ意味を表わし、 X はハロゲン原子を表わす。〕
で示されるピリミジン誘導体と、一般式 (VI)



〔式中、 R^6 および R^7 は同一または相異なり水素原子または低級アルキル基を表わす。〕
で示されるアミン誘導体とを反応させることによって製造することができる。

これらの製剤には有効成分として本発明化合物を、重量比で 1 ~ 90 %、好ましくは 2 ~ 80 % 含有する。

固体担体としては、カオリンクレイ、アッタパルジャイトクレイ、ベントナイト、酸性白土、パイロフィライト、タルク、珪藻土、方解石、クルミ殻粉、尿素、硫酸アンモニウム、合成含水酸化珪素等の微粉末あるいは粒状物があげられ、液体担体としては、キシレン、メチルナフタレン等の芳香族炭化水素類、イソプロパノール、エチレングリコール、セロソルブ等のアルコール類、アセトン、シクロヘキサノン、イソホロン等のケトン類、大豆油、綿実油等の植物油、ジメチルスルホキシド、 N, N -ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、水等があげられる。

乳化、分散、湿展等のために用いられる界面活性剤としては、アルキル硫酸エステル塩、アルキルスルホン酸塩、アルキルアリアルスルホン酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、ポリオ

本発明化合物は、畑地の茎葉処理および土壌処理において、問題となる種々の雑草、例えば、ハコベ、ダイコン、ノハラガラシ、イチビ、アメリカキンゴジカ、フィールドバンジー、ヤエムグラ、アメリカアサガオ、マルバアサガオ、イヌホオズキ、オオイヌノフグリ等の広葉雑草、ヒエ、イヌビエ、エノコログサ、メヒシバ、エンバク、カラスムギ等のイネ科雑草等に対して除草効力を有し、しかも本発明化合物は、コムギ、オオムギ等の主要作物に対して問題となるような薬害を示さない。

また、本発明化合物は、水田の湛水処理において、問題となる種々の雑草、例えば、タイヌビエ等のイネ科雑草等に対して除草効力を有し、しかもイネに対しては問題となるような薬害を示さない。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合は、通常固体担体、液体担体、界面活性剤その他の製剤用補助剤と混合して、乳剤、水和剤、懸濁剤、粒剤等に製剤して用いる。

キシエチレンアルキルアリアルエーテルリン酸エステル塩等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンブロックコポリマー、ソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル等の非イオン界面活性剤等があげられる。

その他の製剤用補助剤としては、リグニンスルホン酸塩、アルギン酸塩、ポリビニルアルコール、アラビアガム、CMC (カルボキシメチルセルロース)、PAP (酸性リン酸イソプロピル) 等があげられる。

本発明化合物は、通常製剤化して雑草の出芽前または出芽後に土壌処理、茎葉処理または湛水処理する。土壌処理には、土壌表面処理、土壌混和処理等があり、茎葉処理には、植物体の上方からの処理のほか、作物に付着しないよう雑草に限って処理する局部処理等がある。

本発明化合物を除草剤の有効成分として用いる場合、その処理量は、気象条件、製剤形態、

処理時期、方法、場所、対象雑草、対象作物等によっても異なるが、通常1アールあたり0.1g～200g、好ましくは、0.5g～80gであり、乳剤、水和剤、懸濁剤等は、通常その所定量を1アールあたり1リットル～10リットルの(必要ならば、展着剤等の補助剤を添加した)水で希釈して処理し、粒剤等は通常なんら希釈することなくそのまま処理する。

展着剤としては、前記の界面活性剤のほか、ポリオキシエチレン樹脂酸(エステル)、リグニンスルホン酸塩、アビエチン酸塩、ジナフチルメタンジスルホン酸塩、パラフィン等があげられる。

以下、本発明を製造例、製剤例および試験例により、さらに詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

まず、本発明化合物の製造例を示す。

製造例1〔本発明化合物(1)の製造〕

8,8-ビス(メチルチオ)-1-(2-クロロフェニル)-2-プロペン-1-オン1.0

晶して、2-(4-クロロフェニル)-4-メトキシ-6-(8-トリフルオロメチルフェニル)ピリミジン0.87gを得た。

融点90.5℃

製造例8〔本発明化合物(18)の製造〕

2-(4-フルオロフェニル)-4-クロロ-6-(2-メチルフェニル)ピリミジン1gとメチルアミンのメタノール溶液(40%)

10mlを混合して、2時間還流した。溶媒を留去し、残渣に水50mlを加え、得られた結晶を濾取し、イソプロパノールより再結晶し、2-(4-フルオロフェニル)-4-メチルアミノ-6-(2-メチルフェニル)ピリミジン0.9gを得た。

融点108.1℃

上記の製造法に準じて製造された本発明化合物のいくつかを第1表に示す。

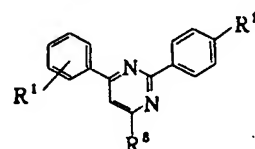
9,4-トリフルオロメチルベンズアミン塩酸塩1.0g、炭酸カリウム0.7gおよびイソプロパノール20mlを混合し20時間還流した。溶媒を減圧下に留去した後酢酸エチル50mlで2回抽出し、酢酸エチル層を合わせ、水洗後無水硫酸マグネシウムで乾燥した。溶媒を減圧下に留去して得た残渣をイソプロパノールより再結晶して、2-(4-トリフルオロメチルフェニル)-4-メチルチオ-6-(2-クロロフェニル)ピリミジン0.95gを得た。

融点106.8℃

製造例2〔本発明化合物(4)の製造〕

9,3-ビス(メチルチオ)-1-(3-トリフルオロメチルフェニル)-2-プロペン-1-オン1.0g、4-クロロベンズアミン塩酸塩0.9g、ナトリウムメトキシの28%メタノール溶液1.0gおよびメタノール20mlを混合し20時間還流した。溶媒を減圧下に留去して得た残渣に水100mlを加え、得られた結晶を濾取し、さらにイソプロパノールより再結

第1表



化合物番号	R ¹	R ²	R ³	融点(℃)
(1)	o-Cℓ	CF ₃	SCH ₃	106.8
(2)	o-Cℓ	CF ₃	OCH ₃	61.0
(8)	o-CH ₃	CF ₃	OCH ₃	50.8
(4)	m-CF ₃	Cℓ	OCH ₃	90.5
(5)	m-CF ₃	CF ₃	OCH ₃	84.6
(6)	m-CF ₃	CF ₃	OCH ₂ CH ₃	81.0
(7)	o-Cℓ	Cℓ	OCH ₃	125.9
(8)	o-CH ₃	Cℓ	OCH ₃	120.1
(9)	m-CF ₃	Cℓ	SCH ₃	117.1
(10)	o-Cℓ	Cℓ	SCH ₃	128.8
(11)	o-CH ₃	Cℓ	SCH ₃	101.3
(12)	o-CF ₃	Cℓ	SCH ₃	120.2
(18)	o-CH ₃	F	NHCH ₃	108.1
(14)	m-Cℓ	H	OCH ₃	117.6
(15)	m-Cℓ	H	NHCH ₃	85.8
(16)	m-Cℓ	H	N(CH ₃) ₂	112.8

次に製剤例を示す。なお、本発明化合物は第1表の化合物番号で示す。部は重量部である。

製剤例1

本発明化合物(12)80部、リグニンスルホン酸カルシウム8部、ラウリル硫酸ナトリウム2部および合成含水酸化珪素15部をよく粉砕混合して水和剤を得る。

製剤例2

本発明化合物(1)~(16)各々10部、ポリオキシエチレンステチルフェニルエーテル14部、ドデシルベンゼンスルホン酸カルシウム6部、キシレン70部をよく混合して乳剤を得る。

製剤例3

本発明化合物(11)2部、合成含水酸化珪素1部、リグニンスルホン酸カルシウム2部、ペントナイト30部およびカオリンクレー65部をよく粉砕混合し、水を加えてよく練り合せた後、造粒乾燥して粒剤を得る。

製剤例4

本発明化合物(12)25部、ポリオキシエチレ

ンソルピタンモノオレエート8部、CMC8部、水69部を混合し、粒度が5ミクロン以下になるまで湿式粉砕して懸濁剤を得る。

次に、本発明化合物が除草剤の有効成分として有用であることを試験例で示す。なお、本発明化合物は、第1表の化合物番号で示し、比較対照に用いた化合物は第2表の化合物記号で示す。

第2表

化合物記号	構 造 式	備 考
(A)	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3 - \text{As} \begin{array}{l} \nearrow \text{ONa} \\ \searrow \text{ONa} \end{array} \end{array}$	DSMA (市販除草剤)
(B)	$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{CH} \quad \text{O} \\ \quad \quad \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{CH} \quad \text{NCSCCH}_2\text{C}=\text{CCl}_2 \\ \quad \quad \quad \\ \quad \quad \quad \text{Cl} \end{array}$	トリアレート (市販除草剤)

また、除草効力は、調査時の供試植物の出芽および生育阻害の程度を肉眼観察し、化合物を供試していない場合と全くないしほとんど違いないものを「0」とし、供試植物が枯死ないし生育が完全に阻害されているものを「10」として、0~10の11段階に評価し、0、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10で示した。

試験例1 畑地茎葉処理試験

直径10cm、深さ10cmの円筒型プラスチックポットに畑地土壌を詰め、ダイコン、イチビを播種し、温室内で10日間育成した。その後、製剤例2に準じて供試化合物を乳剤にし、その所定量を1アールあたり10リットル相当の展着剤を含む水で希釈し、小型噴霧器で植物体の上方から茎葉処理した。処理後20日間温室内で育成し、除草効力を調査した。その結果を第8表に示す。

第8表

供試化合物	有効成分処理量 (g/a)	除 草 効 力	
		ダイコン	イチビ
(1)	20	9	9
	5	9	8
(2)	20	10	8
(8)	20	9	7
	5	8	7
(4)	20	8	8
	5	8	7
(5)	20	9	9
	5	8	8
(6)	20	8	8
(8)	20	8	8
(11)	20	9	9
	5	9	7
(12)	20	9	9
	5	9	9
(15)	20	10	9
(A)	20	8	2

試験例 2 水田湛水処理試験

直径 8 cm、深さ 12 cm の円筒型プラスチックポットに水田土壌を詰め、タイヌビエの種子を 1 ~ 2 cm の深さに混ぜ込んだ。湛水して水田状態にした後、2 葉期のイネを移植し、温室内で育成した。6 日後（各雑草の発生初期）に製剤例 3 に準じて供試化合物を粒剤にし、その所定量を 5 ミリリットルの水で希釈し、水面に処理した。処理後 20 日間温室内で育成し、除草効力および薬害を調査した。その結果を第 4 表に示す。

第 4 表

供試化合物	有効成分処理量 (g/a)	薬 害	除草効力
		イ ネ	タイヌビエ
(1)	10	2	8
(8)	10	2	8
(8)	10	2	7
(11)	10	2	9
(15)	10	2	9
(A)	10	0	2

試験例 8 畑地土壌処理試験

面積 83 × 28 cm、深さ 11 cm のバットに畑地土壌を詰め、コムギ、ハコベ、オオイヌノグリ、スマレ、ノハラガラシ、エノコログサ、カラスムギ、ノスズメノテッポウ、スズメノカタビラを播種し、1 ~ 2 cm の厚さに覆土した。製剤例 2 に準じて乳剤にした供試化合物の所定量を 1 アール当たり 10 リットル相当の水で希釈し、小型噴霧器で土壌表面に処理した。処理後 20 日間温室内で育成し、除草効力を調査した。その結果を第 5 表に示す。

第 5 表

供試化合物	有効成分処理量 (g/a)	薬害	除 草 効 力							
		コ ム ギ	ハ コ ベ	オオイヌノ フグリ	ス ミ レ	ノハラガラシ	エノコログサ	カラスムギ	ノスズメノ テツポウ	スズメノ カタビラ
(12)	40	2	10	10	9	9	10	9	9	10
	10	0	9	10	8	9	9	—	7	10
(B)	40	1	1	6	2	0	4	9	9	5
	10	0	0	8	0	0	3	—	5	1

第 1 頁の続き

⑤Int. Cl. ⁵

C 07 D 239/42

識別記号

Z

庁内整理番号

6529-4C

- ②発 明 者 実 光 穰 兵庫県宝塚市高司 4 丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社内
- ②発 明 者 浜 田 達 裕 兵庫県宝塚市高司 4 丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社内
- ②発 明 者 水 戸 信 彰 兵庫県宝塚市高司 4 丁目 2 番 1 号 住友化学工業株式会社内
- ②発 明 者 吉 田 亮 青森県三沢市大字三沢字淋代平（番地なし） 住友化学工業株式会社内